



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 100 65 459 B4 2006.07.27

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 100 65 459.2
(22) Anmeldetag: 28.12.2000
(43) Offenlegungstag: 23.08.2001
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 27.07.2006

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/04** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
09/502,640 11.02.2000 US

(73) Patentinhaber:
General Motors Corp., Detroit, Mich., US

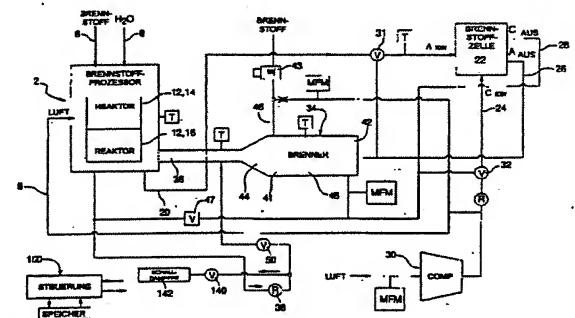
(74) Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München

(72) Erfinder:
Clingerman, Bruce J., Palmyra, N.Y., US; Doan,
Tien M., Columbia, Maryland, US; Keskula, Donald
H., Webster, N.Y., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 57 63 113
US 53 16 871
US 52 72 017
WO 98/08 771 A2
JP 06-1 63 069 A

(54) Bezeichnung: Ein Entlüftungssystem und ein Verfahren zur gestuften Entlüftung eines Brennstoffzellensystems bei Schnellabschaltung

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Schnellabschaltung eines Brennstoffzellensystems, das zum Betrieb eines Fahrzeugantriebssystems dient und einen Brennstoffzellenstapel (22) mit Anoden- und Kathodeneinlässen (22a, 22b), eine H₂-Versorgung (2) und eine Luftversorgung (30) umfaßt, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt, daß: ein Anodenbypassventil (31), das selektiv eine Verbindung zwischen der H₂-Versorgung (2) und dem Anodeneinlaß (22a) zuläßt, und ein Kathodenbypassventil (32) vorgesehen werden das, selektiv eine Verbindung zwischen der Luftversorgung (30) und dem Kathodeneinlaß (22b) zuläßt; der Anodeneinlaß (22a) sofort entlüftet wird; die Anoden- und Kathodenbypassventile (31, 32) aktiviert werden, um H₂- und Luftströme von den Anoden- bzw. Kathodeneinlässen (22a, 22b) über eine vorbestimmte Zeitperiode entsprechend einer Zeitperiode umzulenken, während der der Brennstoffzellenstapel (22) einen Druckunterschied aushalten kann, und der Kathodeneinlaß (22b) kurz vor oder gleichzeitig mit dem Schließen des Kathodenbypassventils (32) entlüftet wird.



Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und insbesondere ein System mit einer Vielzahl von Zellen, die ein H_2 -reiches Gas verbrauchen, um Leistung zu erzeugen.

Hintergrund der Erfindung**Stand der Technik**

[0002] Brennstoffzellen sind bei vielen Anwendungen als Energiequelle verwendet worden. Beispielsweise sind Brennstoffzellen zur Verwendung in elektrischen Fahrzeugantrieben als Ersatz für Verbrennungsmotoren vorgeschlagen worden. Bei Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (PEM) wird Wasserstoff an die Anode der Brennstoffzelle und Sauerstoff als das Oxidationsmittel an die Kathode geliefert. PEM-Brennstoffzellen umfassen einen Membranelektrodenaufbau (MEA), der eine dünne, protonendurchlässige, nicht elektrisch leitfähige Festpolymerelektrolytmembran umfaßt, die auf einer ihrer Seiten den Anodenkatalysator und auf der gegenüberliegenden Seite den Kathodenkatalysator umfaßt. Der MEA ist zwischen ein Paar elektrisch leitfähiger Elemente geschichtet, die (1) als Stromkollektoren für die Anode und Kathode dienen und (2) geeignete Kanäle und/oder Öffnungen darin zur Verteilung der gasförmigen Reaktanden der Brennstoffzelle über die Oberflächen der jeweiligen Anoden- und Kathodenkatalysatoren enthalten. Der Begriff Brennstoffzelle wird abhängig vom Zusammenhang typischerweise als Bezeichnung für entweder eine einzelne Zelle oder eine Vielzahl von Zellen (Stapel) verwendet. Eine Vielzahl einzelner Zellen wird üblicherweise miteinander gebündelt, um einen Brennstoffzellenstapel zu bilden, und gemeinsam in Serie angeordnet. Jede Zelle in dem Stapel umfaßt den Membranelektrodenaufbau (MEA), der vorher beschrieben wurde, und jeder derartige MEA liefert seinen Spannungszuwachs. Eine Gruppe benachbarter Zellen innerhalb des Stapels wird als Cluster bezeichnet. Typische Anordnungen von Mehrfachzellen in einem Stapel sind in dem U.S. Patent Nr. 5,763,113 beschrieben, das der General Motors Corporation übertragen ist.

[0003] Bei PEM-Brennstoffzellen ist Wasserstoff (H_2) der Anodenreaktant (d.h. Brennstoff) und Sauerstoff ist der Kathodenreaktant (d.h. Oxidationsmittel). Der Sauerstoff kann entweder in reiner Form (O_2) oder als Luft (eine Mischung aus O_2 und N_2) vorliegen. Die Festpolymerelektrolyten bestehen typischerweise aus Ionentauscherharzen, wie beispielsweise perfluorierter Sulfonsäure. Die Anode/Kathode umfaßt typischerweise fein unterteilte katalytische Partikel, die oftmals auf Kohlenstoffpartikeln getra-

gen und mit einem protonenleitfähigen Harz gemischt sind. Die katalytischen Partikel sind typischerweise kostbare Metallpartikel. Diese Membranelektrodenaufbauten sind relativ teuer herzustellen und erfordern für einen wirksamen Betrieb bestimmte Bedingungen, wie beispielsweise ein richtiges Wassermanagement und eine Befeuchtung und eine Regelung von katalysatorschädlichen Bestandteilen, wie beispielsweise Kohlenmonoxid (CO).

[0004] Bei Fahrzeuganwendungen ist es erwünscht, einen flüssigen Brennstoff, wie beispielsweise einen Alkohol (beispielsweise Methanol oder Ethanol) oder Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Benzin) als Wasserstoffquelle für die Brennstoffzelle zu verwenden. Derartige flüssige Brennstoffe für das Fahrzeug sind leicht an Bord zu speichern und es besteht eine breite Infrastruktur zur Lieferung flüssiger Brennstoffe. Jedoch müssen derartige Brennstoffe aufgespalten werden, um deren Wasserstoffgehalt zur Befüllung der Brennstoffzelle mit Brennstoff freizugeben. Die Aufspaltungsreaktion wird in einem chemischen Brennstoffprozessor oder Reformer erreicht. Der Brennstoffprozessor umfaßt einen oder mehrere Reaktoren, in denen der Brennstoff mit Dampf und manchmal Luft reagiert, um ein Reformatgas zu erzielen, das hauptsächlich Wasserstoff und Kohlendioxid umfaßt. Beispielsweise reagieren bei dem Dampf-Methanol-Reformationsprozeß Methanol und Wasser (als Dampf) idealerweise, um Wasserstoff und Kohlendioxid zu erzeugen. In Wirklichkeit werden auch Kohlenmonoxid und Wasser erzeugt. Bei einem Benzinreformationsprozeß werden Dampf, Luft und Benzin in einem Brennstoffprozessor reagiert, der zwei Abschnitte umfaßt. Einer ist hauptsächlich ein Partialoxidationsreaktor (POX) und der andere ist hauptsächlich ein Dampfreformer (SR). Der Brennstoffprozessor erzeugt Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser. Unterstromige Reaktoren können Wasser-Gas-Shift-Reaktoren (WGS-Reaktoren) und Reaktoren für selektive Oxidation (PROX-Reaktoren) umfassen. In dem PROX wird Kohlendioxid (CO_2) aus Kohlenmonoxid (CO) unter Verwendung von Sauerstoff aus Luft als Oxidationsmittel erzeugt. Hierbei ist die Steuerung der Luftzufuhr wichtig, um CO selektiv in CO_2 zu oxidieren.

[0005] Brennstoffzellensysteme, die einen Kohlenwasserstoff-Brennstoff verarbeiten, um ein wasserstoffreiches Reformat zum Verbrauch durch PEM-Brennstoffzellen zu erzeugen, sind bekannt und beschrieben in den ebenfalls anhängigen U.S. Patentanmeldungen Serienrn. 08/975,442 und 08/980,087, die im November 1997 eingereicht wurden, und U.S. Serienrn. 09/187,125, die im November 1998 eingereicht wurde und die jeweils der General Motors Corporation übertragen sind, die Rechtsnachfolgerin der vorliegenden Erfindung ist; und in der internationalen Anmeldung Veröffentlichungsnr.

WO 98/08771, die am 5. März 1998 veröffentlicht wurde. Eine typische PEM-Brennstoffzelle und ihr Membranelektrodenaufbau (MEA) sind in den U.S. Patenten Nr. 5,272,017 und 5,316,871 beschrieben, die am 21. Dezember 1993 bzw. 31. Mai 1994 eingereicht wurden und auf die General Motors Corporation übertragen sind.

[0006] Ein wirksamer Betrieb eines Brennstoffzellensystems hängt von der Fähigkeit ab, Gasströmungen (H_2 -Reformat und Luft/Sauerstoff) zu dem Brennstoffzellenstapel nicht nur während der Startphase und dem normalen Systembetrieb wirksam zu steuern, sondern auch während der Systemabschaltung. Während der Abschaltung eines Brennstoffzellensystems, das Wasserstoff aus flüssigem Brennstoff erzeugt, steigen die CO-Emissionen der Anode an und können den Stapel schädigen. Demgemäß besteht ein Hauptanliegen während der Abschaltung in der Umlenkung der Gasströmungen von H_2 und Luft/Sauerstoff um oder weg von dem Brennstoffzellenstapel und der Beseitigung des überschüssigen H_2 . Die H_2 und Luftströmungen, die von dem Stapel während des Abschaltens umgelenkt werden, müssen auch getrennt gehalten werden, um die Bildung einer brennbaren Mischung in dem System zu vermeiden. Der Stapel muß auch vor längeren Druckunterschieden (beispielsweise größer als fünf Sekunden) geschützt werden, die einen Bruch der dünnen Membrane in dem Membranelektrodenaufbau (MEA), die die Anoden- und Kathodengase trennen, zur Folge haben könnten.

[0007] Brennstoffzellensysteme und insbesondere diejenigen, die bei Fahrzeuganwendungen verwendet werden, werden oftmals dazu verwendet, Start- und Übergangswärme für den Brennstoffprozessor zu erzeugen. Der Brenner wird durch die Anoden- und Kathodenabflüsse, ergänzenden Kohlenwasserstoffbrennstoff bei Start- und Hochleistungssituationen und überschüssiges H_2 von dem Brennstoffprozessor mit Brennstoff befüllt. Der Brenner dient auch zum Abbrennen restlicher Stapelabflüsse und des restlichen H_2 des Prozessors während der Systemabschaltung. Während des normalen Systembetriebes läuft der Brenner typischerweise bei einer konstanten Temperatur, wie beispielsweise etwa 600°C bei einer beispielhaften Anwendung eines Fahrzeugantriebssystems. Es ist dabei immer wichtig, eine Überhitzung des Brenners zu verhindern, da die resultierende Schädigung eine teure Ersetzung erfordern und den Betrieb des Systems im Ganzen behindern würde. Der Brenner nimmt daher im allgemeinen eine kontinuierliche Luftströmung von der Systemluftversorgung auf. Die Luftströmung an den Brenner muß während des Abschaltens beibehalten werden, um eine Überhitzung zu verhindern, wenn der Brenner Restgase abbrennt.

[0008] Die Kühlung des Brenners konkurriert daher

mit den Abschaltungsaufgaben der Gasströmungsumlenkung und der Verbrennung des restlichen H_2 . Insbesondere, wenn die Luftversorgung für das System allgemein sowohl den Brenner als auch den Kathodeneinlaß des Brennstoffzellenstapels beliefert, darf die Umlenkung und Entlüftung von Luft von dem Kathodeneinlaß dem Brenner nicht einmal zeitweilig eine ausreichende Luftströmung zum Abkühlen entziehen.

Aufgabenstellung

[0009] Während des normalen Abschaltens des Systems, bei dem die Zeit keinen Faktor darstellt, sind die konkurrierenden Anforderungen der Gasströmungsumlenkung und der Brennerabkühlung relativ leicht zu versetzen und zu erfüllen. Während einer Schnellabschaltung müssen jedoch Kohlenmonoxidemissionen an der Stapelanode und Druckunterschiede an der Kathode innerhalb weniger Sekunden verteilt werden. Gleichzeitig muß eine ausreichende Luftströmung an den Brenner für die längere Abkühlperiode beibehalten werden. Die koordinierte Umlenkung und Entlüftung der Gasströmungen bezüglich sowohl des Brennstoffzellenstapels als auch des Brenners ist schwierig.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Bei einem Aspekt sieht die Erfindung ein Entlüftungsverfahren zur gestuften Umlenkung und Entlüftung von Reformat- H_2 und Luft relativ zu dem Brennstoffzellenstapel, dem Brenner und einer oder mehrerer Entlüftungen vor. Diese gestufte Entlüftung schützt den Stapel vor einer Schädigung infolge von CO und infolge von hohen Druckunterschieden und schützt den Brenner vor Überhitzung. Bei einem anderen Aspekt sieht die Erfindung ferner ein derzeit bevorzugtes Ventileinrichtungs- und Steuerschema zur Ausführung des Entlüftungsverfahrens vor.

[0011] Bei einem Brennstoffzellensystem, bei dem der Brennstoffzellenstapel und der Brenner mit H_2 bzw. Luft durch eine gemeinsame H_2 -Versorgung bzw. eine gemeinsame Luftversorgung beliefert werden und sowohl die H_2 -Versorgung als auch die Luft-Versorgung mit einem Bypassventil versehen sind, das bei einem normalen Systembetrieb sowohl den Stapel als auch den Brenner versorgt, aber während des Abschaltens den Stapel zu dem Brenner umgeht, wird der Stapelanodeneinlaß sofort entlüftet, wenn die Bypassventile angewiesen werden, sich zu schließen. Das Luftströmungsverhältnis wird durch das Bypassventil der Luftversorgung langsam zwischen dem Kathodeneinlaß und dem Brenner verschoben, bis die Luft beinahe vollständig zu dem Brenner strömt. Der Kathodeneinlaß wird während der Verschiebung des Luftströmungsverhältnisses an einem Punkt entlüftet, an dem eine Entlüftung die Strömung von Kühlluft an den Brenner nicht signifi-

kant beeinflusst, aber bevor der Druckunterschied zwischen den Kathoden- und Anodeneinlässen die Membrane in dem Stapel schädigen kann.

[0012] Gemäß eines anderen Merkmals des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der H_2 -Lieferweg an den Brenner gleichzeitig mit dem Stapelanodeneinlaß entlüftet.

[0013] Gemäß eines anderen Merkmals des erfindungsgemäßen Verfahrens wird H_2 von dem Anodeneinlaß und die Luft von dem Kathodeneinlaß durch getrennte Entlüftungen entlüftet, um die Erzeugung einer brennbaren Mischung in dem System zu verhindern. Sowohl die H_2 -Entlüftung als auch die Luft-Entlüftung entlüften vorzugsweise an die Atmosphäre, obwohl andere Anordnungen (Adsorber, Speichertanks) bei bestimmten Anwendungen von Nutzen sein könnten.

[0014] Gemäß eines anderen Aspektes der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren durch schnell wirkende Entlüftungsventile ausgeführt, die vorgesehen sind: in dem Strömungsweg des H_2 -Bypassventiles zu dem Anodeneinlaß, in dem H_2 -Lieferweg von dem H_2 -Bypassventil zu dem Brenner; und in dem Luftversorgungsweg zwischen dem Luftbypassventil und dem Kathodeneinlaß. Die Entlüftungsventileinrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann existierende Ventile und ein während einer Schnellabschaltung gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens gesteuertes Brennstoffzellensystem umfassen, oder kann eine Ventileinrichtung nur zu diesem Zweck umfassen, die an das existierende Brennstoffzellensystem angefügt wird. Eine Steuerung der Entlüftungsventileinrichtung kann durch eine zweckbestimmte Steuerung erfolgen, die einen geeigneten Mikroprozessor, Mikrocontroller, Personalcomputer, etc. umfaßt, der eine Zentralverarbeitungseinheit (CPU) aufweist, die in der Lage ist, ein Steuerprogramm und in dem Speicher gespeicherte Daten auszuführen. Die Steuerung kann zusätzlich eine existierende Steuerung in einem Brennstoffzellensystem umfassen.

Zeichnungskurzbeschreibung

[0015] Die verschiedenen Merkmale, Vorteile und anderen Anwendungen der vorliegenden Erfindung werden durch Bezugnahme auf die folgende Beschreibung und die Zeichnungen offensichtlicher, in welchen:

[0016] Fig. 1 eine Zeichnung ist, die ein Brennstoffzellensystem darstellt, auf das das gestufte Entlüftungsverfahren und eine bevorzugte Entlüftungsanordnung gemäß der vorliegenden Erfindung angewendet werden kann.

[0017] Fig. 2 eine Zeichnung des in Fig. 1 gezeig-

ten Brennstoffzellensystemes ist, das bildlich dargestellt mit einer Gebrauchsanwendung verbunden ist.

[0018] Fig. 2A ein Flußdiagramm ist, das eine beispielhafte Erzeugung von Normal- und Schnellabschaltungsanweisungen durch ein Fahrzeugsystem an Bord darstellt.

[0019] Fig. 3 eine vereinfachte idealisierte Gasströmungs- und Entlüftungsdarstellung des Brennstoffzellensystemes von Fig. 1 in einem normalen Betriebsmodus (d.h. ohne Abschaltung) ist, das gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer Entlüftungsanordnung versehen ist.

[0020] Fig. 4 das Brennstoffzellensystem von Fig. 3 in einer ersten Stufe eines Schnellabschaltmodus zeigt, bei dem die Bypassventile gerade beginnen, sich zu schließen.

[0021] Fig. 5 das Brennstoffzellensystem von Fig. 3 in einer Zwischenstufe einer Schnellabschaltung zeigt, bei der die Bypassventile teilweise geschlossen sind.

[0022] Fig. 6 das Brennstoffzellensystem von Fig. 3 zeigt, bei dem die Bypassventile nahezu geschlossen oder vollständig geschlossen sind.

[0023] Fig. 6A eine alternative Ausführungsform des Systemes der Fig. 3-Fig. 6 zeigt, die einen druckbeständigen Brennstoffzellenstapel annimmt.

[0024] Fig. 7 eine Darstellung eines Flußdiagrammes des Entlüftungsverfahrens ist, das durch die Ventilstellungen in den Fig. 3-Fig. 6 dargestellt wird.

[0025] Fig. 8 das Brennstoffzellensystem von Fig. 1 mit einer hinzugefügten Entlüftungsventileinrichtung zeigt, um das gestufte Entlüftungsverfahren der vorliegenden Erfindung auszuführen.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0026] Das Verfahren und die Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung zur Entlüftung eines Brennstoffzellensystemes während einer Schnellabschaltung sieht eine gestufte Entlüftung und Umlenkung von Gasströmungen vor, um eine angemessene Brennerabkühlung ohne Schaden an dem Brennstoffzellenstapel zuzulassen.

[0027] Die Erfindung ist insbesondere für Brennstoffzellensysteme von Nutzen, die dazu verwendet werden, Leistung für einen Fahrzeugantrieb zu erzeugen. Dies wird weiter durch Bezugnahme auf das in Fig. 1 nur beispielhaft gezeigte Brennstoffzellensystem offensichtlich. Daher ist es vor der weiteren Beschreibung der Erfindung von Nutzen, den Sys-

temtyp zu verstehen, mit dem das gestufte Entlüftungsverfahren verwendet werden kann, um den Stapel und Brenner zu schützen, und ferner, den Ort und das Zusammenspiel einer existierenden Entlüftungsventileinrichtung in einem derartigen System zu veranschaulichen.

Ausführungsbeispiel

[0028] Fig. 1 zeigt ein Beispiel eines Brennstoffzellensystemes. Das System kann in einem Fahrzeug (nicht gezeigt) als eine Energiequelle zum Fahrzeugantrieb verwendet werden. Bei dem System wird ein Kohlenwasserstoff in einem Brennstoffprozessor beispielsweise durch Reformationsprozesse und Prozesse mit selektiver Oxidation verarbeitet, um ein Reformatgas zu erzeugen, das auf einer Volumen- oder Molbasis einen relativ hohen Wasserstoffgehalt aufweist. Daher bezeichnet "H₂" wasserstoffreich oder mit einem relativ hohen Wasserstoffgehalt.

[0029] Die Erfindung ist nachfolgend im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle, die durch ein H₂-reiches Reformat mit Brennstoff befüllt wird, ungeachtet des Verfahrens beschrieben, durch das ein derartiges Reformat hergestellt wird. Es ist zu verstehen, daß die hier ausgeführten Prinzipien auf Brennstoffzellen anwendbar sind, die durch H₂ mit Brennstoff befüllt werden, der von einer beliebigen Quelle erhalten wird; einschließlich reformierbarem Kohlenwasserstoff und wasserstoffhaltigen Brennstoffen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Benzin, Alken oder andere aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0030] Wie in Fig. 1 gezeigt ist, umfaßt eine Brennstoffzellenvorrichtung einen Brennstoffprozessor 2 zur katalytischen Reaktion eines Brennstoffstromes 6 aus reformierbarem Kohlenwasserstoff und Wasser in der Form von Dampf aus einem Wasserstrom 8. Bei einigen Brennstoffprozessoren wird auch Luft in einer Kombination aus Reaktion mit selektiver Oxidation/Dampfreformierungsreaktion verwendet. In diesem Fall nimmt der Brennstoffprozessor 2 auch einen Luftstrom 9 auf. Der Brennstoffprozessor umfaßt einen oder mehrere Reaktoren 12, wobei der reformierbare Kohlenwasserstoff-Brennstoff in dem Strom 6 in Anwesenheit von Wasser/Dampf 8 und manchmal Luft (in Strom 9) eine Aufspaltung erfährt, um das wasserstoffreiche Reformat zu erzeugen. Ferner kann jeder Reaktor 12 ein oder mehrere Reaktorbetten umfassen. Der Reaktor 12 kann einen oder mehrere Abschnitte oder Betten aufweisen, wobei eine Vielzahl von Konstruktionen bekannt und anwendbar sind. Daher kann die Auswahl und Anordnung der Reaktoren 12 variieren, wobei beispielhafte Brennstoffreformierungsreaktor(en) 14 und unterstromige Reaktor(en) 16 unmittelbar anschließend beschrieben sind.

[0031] Beispielsweise reagieren in einem beispielhaften Dampf-Methanol-Reformationsprozeß Methanol und Wasser (als Dampf) idealerweise in einem Reaktor 14, um Wasserstoff und Kohlendioxid zu erzeugen, wie vorher im Hintergrund beschrieben wurde. Tatsächlich werden auch Kohlenmonoxid und Wasser erzeugt. Bei einem weiteren Beispiel reagieren in einem beispielhaften Benzinreformationsprozeß Dampf, Luft und Benzin in einem Brennstoffprozessor, der einen Reaktor 14 umfaßt, der zwei Abschnitte aufweist. Ein Abschnitt des Reaktors 14 ist hauptsächlich ein Partialoxidationsreaktor (POX) und der andere Abschnitt des Reaktors ist hauptsächlich ein Dampfreformer (SR). Wie in dem Fall der Methanolreformation erzeugt die Benzinreformation den erwünschten Wasserstoff, erzeugt aber zusätzlich Kohlendioxid, Wasser und Kohlenmonoxid. Nach jedem Reformationstyp ist es erwünscht, den Kohlenmonoxidgehalt des Produktstromes zu verringern.

[0032] Demgemäß umfaßt der Brennstoffprozessor typischerweise auch einen oder mehrere unterstromige Reaktoren 16, wie beispielsweise Wasser-Gas-Shift-Reaktoren (WGS-Reaktoren) und Reaktoren für selektive Oxidation (PROX-Reaktoren), die dazu verwendet werden, aus Kohlenmonoxid Kohlendioxid zu erzeugen, wie vorher im Hintergrund beschrieben wurde. Vorzugsweise wird der anfängliche Reformatausgangsgasstrom, der Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser umfaßt, in einem Reaktor 16 für selektive Oxidation (PROX-Reaktor) weiter behandelt, um die CO-Niveaus darin auf annehmbare Niveaus, beispielsweise unterhalb 20 ppm zu reduzieren. Dann wird während des Laufmodus das H₂-reiche Reformat 20 durch Ventil 31 in die Anodenkammer eines Brennstoffzellenstapels 22 zugeführt. Gleichzeitig wird Sauerstoff (beispielsweise Luft) von einem Oxidationsmittelstrom 24 in die Kathodenkammer der Brennstoffzelle 22 zugeführt. Der Wasserstoff von dem Reformatstrom 20 und der Sauerstoff von dem Oxidationsmittelstrom 24 reagieren in der Brennstoffzelle 22, um Elektrizität zu erzeugen.

[0033] Das Abgas oder der Abfluß 26 von der Anodenseite der Brennstoffzelle 22 enthält einigen nicht reagierten Wasserstoff. Das Abgas oder der Abfluß 28 von der Kathodenseite der Brennstoffzelle 22 enthält einigen nicht reagierten Sauerstoff. Luft für den Oxidationsmittelstrom 24 wird durch eine Luftversorgung, vorzugsweise einen Kompressor 30 vorgesehen. Bei normalen Betriebszuständen wird Luft von der Luftversorgung (Kompressor 30) an die Brennstoffzelle 22 durch ein Ventil 32 geführt. Während der Startphase wird jedoch das Ventil 32 betätigt, um Luft direkt an den Eingang eines Brenners 34 zu liefern. Die Luft wird in dem Brenner 34 dazu verwendet, mit einem Brennstoff zu reagieren, der durch Leitung 46 geliefert wird. Die Verbrennungswärme wird dazu verwendet, verschiedene Teile des Brennstoffprozessors 2 zu erwärmen.

[0034] Es sei angemerkt, daß einige der Reaktionen, die in dem Brennstoffprozessor 2 auftreten, endotherm sind und somit Wärme erfordern. Andere Reaktionen verlaufen exotherm und erfordern eine Beseitigung von Wärme. Typischerweise erfordert der PROX-Reaktor 16 eine Beseitigung von Wärme. Eine oder mehrere der Reformationsreaktionen in dem Reaktor 14 sind typischerweise endotherm und erfordern eine Zugabe von Wärme. Dies wird typischerweise durch Vorerwärmen der Reaktanden (Brennstoff 6, Dampf 8 und Luft 9) und/oder durch Erwärmen ausgewählter Reaktoren erreicht.

[0035] Wärme von dem Brenner 34 erwärmt während der Startphase ausgewählte Reaktoren und Reaktorbetten in dem Brennstoffprozessor 2. Der Brenner 34 erzielt eine Erwärmung der ausgewählten Reaktoren und Betten in dem Brennstoffprozessor je nach Erfordernis durch indirekte Wärmeübertragung damit. Typischerweise umfassen derartige indirekt erwärmte Reaktoren eine Reaktionskammer mit einem Einlaß und einem Auslaß. In der Reaktionskammer sind die Betten in der Form von Trägerelementsubstraten vorgesehen, von denen jedes eine erste Oberfläche aufweist, die katalytisch aktives Material zur Erzielung der gewünschten chemischen Reaktionen trägt. Eine zweite Oberfläche, die der ersten Oberfläche entgegengesetzt ist, dient zum Wärmeübergang von heißen Gasen auf die Trägerelementsubstrate. Zusätzlich ist der Brenner 34 verwendbar, um den Brennstoff 6, das Wasser 8 und die Luft 9 vorzuwärmen, die als Reaktanden an den Brennstoffprozessor 2 geliefert werden.

[0036] Es sei angemerkt, daß die Luft 9, die an den Brennstoffprozessor 2 geliefert wird, in einem oder mehreren der Reaktoren 12 verwendet werden kann. Wenn Reaktor 14 ein Benzinreformationsreaktor ist, dann wird Luft von Leitung 9 an den Reaktor 14 geliefert. Der PROX-Reaktor 16 verwendet auch Luft, um CO in CO₂ zu oxidieren, und empfängt auch Luft von der Luftlieferquelle (Kompressor 30) über Leitung 9.

[0037] Der Brenner 34 definiert eine Kammer 41 mit einem Einlaßende 42, einem Auslaßende 44 und einem Katalysatorabschnitt 48 zwischen den Enden. Kohlenwasserstoff-Brennstoff wird in den Brenner eingespritzt. Der Kohlenwasserstoff-Brennstoff wird, wenn er in flüssiger Form vorliegt, vorzugsweise verdampft und zwar entweder vor der Einspritzung in den Brenner oder in einem Abschnitt des Brenners, um den Brennstoff zur Verbrennung zu verteilen. Die Verdampfung kann mit einem elektrischen Heizer ausgeführt werden. Sobald das System arbeitet und der Brenner aufgewärmt worden ist, kann die Verdampfung durch Wärmeaustausch unter Verwendung von Wärme von dem Brennerabgas stattfinden, um den eintretenden Brennstoff zu verdampfen. Vorzugsweise ist eine Brennstoffmeßvorrichtung 43 vor-

gesehen, um die Rate zu steuern, mit der Kohlenwasserstoff-Brennstoff an den Brenner geliefert wird.

[0038] Der Kohlenwasserstoff-Brennstoff 46 und der Anodenabfluß 26 reagieren in dem Katalysatorabschnitt 48 des Brenners 34, wobei dieser Abschnitt zwischen den Einlaß- und Abgasenden 42 bzw. 44 des Brenners 34 liegt. Sauerstoff wird entweder von der Luftversorgung (d.h. Kompressor 30) über Ventil 32 oder von einem zweiten Luftströmungsstrom, wie beispielsweise einem Kathodenabflußstrom 28, abhängig von den Systembetriebsbedingungen an den Brenner 34 geliefert. Ein Ventil 50 erlaubt die Freigabe des Brennerabgases 36 an die Atmosphäre, wenn es nicht erforderlich ist, um Reaktoren in dem Brennstoffprozessor 2 zu erwärmen.

[0039] Wie ersichtlich ist, ergänzt der Kohlenwasserstoff-Brennstoffstrom 46 den Anodenabfluß 26 als Brennstoff für den Brenner 34, wie erforderlich ist, um die Übergangs- und Festzustandserfordernisse des Brennstoffzellensystems zu erfüllen. In einigen Situationen gelangt Abgas durch einen Regler 38, ein Absperrventil 140 und einen Schalldämpfer 142, bevor es an die Atmosphäre freigegeben wird. In Fig. 1 sind die Symbole wie folgt: "V" ist Ventil, "MFM" ist Massenflußmeter, "T" ist Temperaturüberwachung, "R" ist Regler, "C" ist Kathodenseite, "A" ist Anodenseite der Brennstoffzelle, "INJ" ist Einspritzeinrichtung und "COMP" ist Kompressor.

[0040] Die Menge an Wärme, die von den gewählten Reaktoren in dem Brennstoffprozessor 2 gefordert wird und an den Brenner 34 geliefert werden soll, ist abhängig von der Menge an Brennstoff- und Wassereingang und schließlich der Sollreaktionstemperatur in dem Brennstoffprozessor 2. Wie vorher angemerkt wurde, wird manchmal auch Luft in dem Brennstoffprozessorreaktor verwendet und muß zusammen mit dem Brennstoff- und dem Wassereingang auch berücksichtigt werden. Um die Wärmeanforderung des Brennstoffprozessors 2 liefern zu können, verwendet der Brenner 34 das gesamte Anodenabgas oder -abfluß 26 und möglicherweise einigen Kohlenwasserstoff-Brennstoff. Enthalpiegleichungen werden dazu verwendet, um die Menge an Kathodenabgasluft zu bestimmen, die an den Brenner 34 geliefert werden soll, um die Solltemperaturanforderungen des Brenners 34 erfüllen zu können, damit der Brenner 34 schließlich die durch den Brennstoffprozessor 2 geforderte Wärme erzielt. Der Sauerstoff oder die Luft, die an den Brenner 34 geliefert werden, umfaßt Kathodenabflußabgas 28, das typischerweise einen Prozentsatz des Gesamtsauerstoffes darstellt, der zu der Kathode der Brennstoffzelle 22 geliefert wird, und/oder einen Luftstrom von dem Kompressorausgang abhängig davon, ob die Vorrichtung in einem Startmodus, bei dem der Kompressorluftstrom ausschließlich verwendet wird, oder in einem Laufmodus unter Verwendung des Kathodenabflus-

ses 28 und/oder der Kompressorluft arbeitet. In dem Laufmodus wird die Gesamtluft-, Sauerstoff- oder Verdünnungsanforderung, die von dem Brenner 34 erforderlich ist und nicht durch den Kathodenabfluß 28 erfüllt wird, durch den Kompressor 30 in einer Menge geliefert, um die Temperatur und Wärme zu erfüllen, die von dem Brenner 34 bzw. dem Brennstoffprozessor 2 gefordert sind. Die Luftsteuerung ist über ein Luftverdünnungsventil 47 implementiert, das vorzugsweise ein über Schrittmotor angetriebenes Ventil mit einer variablen Mündung ist, um die Austrittsmenge an Kathodenabgas 28, die zu dem Brenner 34 geliefert wird, steuern zu können.

[0041] Bei dieser beispielhaften Darstellung einer Brennstoffzellenvorrichtung verläuft der Betrieb des Brenners wie folgt. Zu Beginn des Betriebs, wenn die Brennstoffzellenvorrichtung kalt ist und startet: (1) wird der Kompressor 30 durch einen Elektromotor angetrieben, der von einer externen Quelle (beispielsweise einer Batterie) gespeist ist, um die erforderliche Luft an das System zu liefern; (2) wird Luft in den Brenner 34 eingeführt und Kohlenwasserstoff-Brennstoff 46 (beispielsweise MeOH oder Benzin) in den Brenner 34 eingesprüht; (3) reagieren die Luft und der Brennstoff in dem Brenner 34, wobei eine im wesentlichen vollständige Verbrennung des Brennstoffes bewirkt wird; und (4) werden die heißen Abgase, die den Brenner 34 verlassen, an die gewählten Reaktoren 12 befördert, die mit dem Brennstoffprozessor 2 in Verbindung stehen.

[0042] Sobald die Reaktoren 12 in dem Brennstoffprozessor 2 eine erreichte angemessene Temperatur aufweisen, beginnt der Reformationsprozeß und der Prozeß umfaßt wie folgt: (1) Ventil 32 wird aktiviert, um Luft an die Kathodenseite der Brennstoffzelle 22 zu führen; (2) Brennstoff und Wasser werden an den Brennstoffprozessor 2 zugeführt, um die Reformationsreaktion zu beginnen; (3) Reformat, das den Brennstoffprozessor 2 verläßt, wird an die Anodenseite der Brennstoffzelle 22 zugeführt; (4) Anodenabfluß 26 von der Brennstoffzelle 22 wird in den Brenner 34 geführt; (5) Kathodenabfluß 28 von der Brennstoffzelle 22 wird in den Brenner 34 geführt; (6) der Brennstoff, Luft, Kathodenabfluß 28 und Anodenabfluß 26 werden in dem Brenner 34 verbrannt. Bei einer bevorzugten Sequenz wird Schritt (2) zunächst zusammen mit der Lieferung von Luft direkt zu dem Brenner implementiert. Anschließend werden, wenn der wasserstoffreiche Strom angemessen niedrige CO-Niveaus aufweist, die Schritte (1) und (3) gefolgt durch die Schritte (4), (5) und (6) implementiert.

[0043] Unter bestimmten Bedingungen könnte der Brenner 34 ausschließlich mit den Anoden- und Kathoden-Abflüssen ohne Erfordernis für zusätzlichen Kohlenwasserstoff-Brennstoff 46 arbeiten. Unter diesen Bedingungen ist die Brennstoffeinspritzung zu dem Brenner 34 unterbrochen. Unter anderen Bedin-

gungen, beispielsweise erhöhten Leistungsanforderungen, wird Brennstoff 46 vorgesehen, um den A aus (26) zu dem Brenner 34 zu ergänzen. Es ist zu sehen, daß der Brenner 34 mehrere Brennstoffe aufnimmt, wie beispielsweise einen Kohlenwasserstoff-Brennstoff wie auch Anodenabfluß 26 von der Anode der Brennstoffzelle 22. Sauerstoffabgereicherte Abgasluft 28 von der Kathode der Brennstoffzelle 22 und Luft von dem Kompressor 30 werden auch an den Brenner 34 geliefert.

[0044] Gemäß dem Beispiel des vorliegenden Brennstoffzellensystemes steuert eine Steuerung 150, die in Fig. 1 gezeigt ist, verschiedene Aspekte des Betriebs des in Fig. 1 gezeigten Systems. Die Steuerung 150 kann einen geeigneten Mikroprozessor, Mikrocontroller, Personalcomputer, etc. umfassen, der eine Zentralverarbeitungseinheit (CPU) aufweist, die in der Lage ist, ein Steuerprogramm und in einem Speicher gespeicherte Daten auszuführen. Die Steuerung 150 kann eine zweckbestimmte Steuerung sein, die für eine der Komponenten in Fig. 1 spezifisch ist, oder kann als Software implementiert sein, die in dem elektronischen Hauptfahrzeugsteuermodul gespeichert ist. Ferner sei, obwohl auf Software basierende Steuerprogramme zur Steuerung von Systemkomponenten in verschiedenen Betriebsmoden, wie oben beschrieben ist, verwendbar sind, zu verstehen, daß die Steuerung auch in Teilen oder im Ganzen durch eine zweckbestimmte elektronische Schaltung implementiert sein kann.

[0045] Bei einer bevorzugten Ausführungsform verwendet das Brennstoffzellensystem die Brennstoffzelle 22 als Teil eines Fahrzeugantriebssystems 60 (Fig. 2). Hier umfaßt ein Abschnitt des Antriebssystems 60 eine Batterie 62, einen Elektromotor 64 und eine zugeordnete Antriebselektronik in der Form eines Inverters 65, der derart aufgebaut und angeordnet ist, um elektrische Energie von einem DC/DC-Wandler 61 aufnehmen zu können, der dem Brennstoffzellensystem und insbesondere Brennstoffzelle 22 zugeordnet ist, und um diese in durch den Motor 64 erzeugte mechanische Energie umzuwandeln. Die Batterie 62 ist derart aufgebaut und angeordnet, um elektrische Energie aufnehmen und speichern zu können, die von der Brennstoffzelle 22 geliefert wird, und um elektrische Energie aufnehmen und speichern zu können, die von dem Motor 64 während einer Rückarbeitsbremsung geliefert wird, und um elektrische Energie an den Motor 64 liefern zu können. Der Motor 64 ist mit einer Antriebsachse 66 gekoppelt, um Räder eines Fahrzeugs (nicht gezeigt) zu drehen. Ein elektrochemisches Motorsteuermodul (EECM) 70 und ein Batteriepaketmodul (BPM) 71 überwachen verschiedene Betriebsparameter, die beispielsweise die Spannung und den Strom des Stapels umfassen können. Beispielsweise wird dies durch das Batteriepaketmodul (BPM) 71 oder durch das EECM 70 zusammen mit dem EECM 70 durchge-

führt, um ein Ausgangssignal (Nachricht) an die Fahrzeugsteuerung 74 auf der Grundlage von Bedingungen zu senden, die durch das BPM 71 überwacht werden. Die Fahrzeugsteuerung 74 steuert den Elektromotor 64, den Inverter 65, den DC/DC-Wandler 61 und fordert ein Energieniveau von dem EECM 70.

[0046] Die Gasströmungen (H_2 und Luft) an die Brennstoffzelle 22 und den Brenner 34 in dem Brennstoffzellensystem von Fig. 1 sind für einen Start- und Laufmodus beschrieben worden. Derartige Systeme besitzen auch einen Abschaltmodus, bei dem die Gasströmungen an die Brennstoffzelle 22 umgelenkt und schließlich beendet werden, beispielsweise, wenn ein Fahrzeug, das das Brennstoffzellensystem zum Antrieb verwendet, abgeschaltet wird. Diese Umlenkung und Beendigung der Gasströmung wird durch die vorher dargestellten Ventile 31 und 32 für die H_2 - bzw. Luftströmungen erreicht. Bei dem veranschaulichten System zum Fahrzeugantrieb nehmen die Ventile 31 und 32 typischerweise die Form von Bypassventilen für Kraftfahrzeuge an, die gewöhnlich solenoidbetätigte Kugelhähne mit einem Rohrdurchmesser von etwa 25 bis 38 mm (etwa 1 bis 1 1/2 Inch) sind.

[0047] Diese sind allgemein Dreiwegeventile (ein Eingang, zwei mögliche Ausgänge), deren Funktion die Umgehung der Strömung von H_2 und Luft von der Brennstoffzelle 22 an den Brenner 34 während des Abschaltens umfaßt.

[0048] Eine Luftströmung an den Brenner durch Ventil 32 verhindert, daß sich der Brenner überhitzt, wenn dieser das restliche H_2 , das von dem Ventil 31 umgelenkt wird, und den Abfluß verbrennt, der von dem Anodenauslaß der Brennstoffzelle 22 gedrosselt wird. Eine kontinuierliche Luftströmung unterstützt dann ein Abkühlen des Brenners, nachdem das gesamte restliche H_2 verbrannt worden ist. Eine typische Betriebstemperatur für einen Brenner, der in einer Brennstoffzellenvorrichtung des in Fig. 1 gezeigten Typs verwendet wird, beträgt 600°C. Eine Überhitzung kann den Brenner schädigen, was teure Reparaturen oder einen teuren Ersatz erforderlich macht. Demgemäß muß während der Abschaltprozedur der Lieferung von ausreichend Luftströmung an den Brenner beim Abschalten Priorität gegeben werden, um sowohl eine konstante Temperatur zum Verbrennen der Reste beizubehalten als auch zum Abkühlen des Brenners.

[0049] Die in Fig. 1 gezeigte Steuerung 150, die durch das nicht beschränkende Beispiel mit der BPM 71 und/oder der EECM 70 implementiert sein kann, überwacht den Betrieb des Brennstoffzellensystemes bezüglich Drücken, Temperaturen, Startzeiten, Zyklen, etc. und erzeugt laufend Abschaltanweisungen in Ansprechen auf gewählte Übergangsbedingungen des Systemes zur Übertragung in eine Algo-

rithmenlogik (siehe Fig. 2A).

[0050] Die Systemabschaltsteuerung gemäß der vorliegenden Erfindung kann entweder als Hardware oder Software implementiert sein. Vorzugsweise ist die Steuerung als Software als Teil des Steuerprogrammes in der Steuerung 150 implementiert. Fig. 2A ist eine beispielhafte Darstellung der Steuerung als eine Logikschaltung, wie in der U.S. Patentanmeldung, Seriennr. 09/345,139 [H-204426] [GMFC-4426] offenbart ist, die mit der vorliegenden Anmeldung dem Rechtsnachfolger der vorliegenden Anmeldung gehört. Die Logik in Fig. 2A überprüft jedes Abschaltanweisungssignal, das von der Steuerung 150 empfangen wird und führt eine Bestimmung oder eine Unterscheidung bezüglich dessen durch, ob die Abschaltanweisung als eine Schnellabschaltanweisung oder eine Normalabschaltanweisung angesehen werden soll. Die Unterscheidung betrifft die Überprüfung von Kriterien, die kurz in Fig. 2A dargestellt sind und detailliert in der oben angeführten und ebenfalls anhängigen Anmeldung beschrieben sind. Die Einzelheiten der Entscheidung für eine Schnellabschaltanweisung und Signalerzeugung sind für die vorliegende Erfindung nicht kritisch, deren gestufte Entlüftungsverfahren und Entlüftungsventilanordnungen mit vielen verschiedenen Formen von Anweisungsschemen für die Schnellabschaltung verwendbar sind.

[0051] Eine Schnellabschaltung umfaßt eine erheblich kürzere Dauer als eine normale Abschaltung. In dem Fall einer Schnellabschaltung kann die Standardkraftfahrzeugbypassventileinrichtung 31, 32 von Fig. 1 ohne eine teure Modifikation die erwünschte Ansprechzeit nicht vorsehen. Bypassventile 31 und 32 vom Kraftfahrzeugtyp sind relativ klein und bewegen sich langsam in die Bypassstellung (beispielsweise ein bis fünf Sekunden). Ein Weg zur Bildung einer Schnellabschaltung bestünde darin, die Größe und Geschwindigkeit von Ventilen 31 und 32 zu erhöhen. Wenn die Ventile 31 und 32 elektrische Ventile sind, würde ein schnellerer Ventilbetrieb einen größeren Solenoidaktuator erfordern. Wenn die Ventile 31 und 32 pneumatische Ventile sind, würde ein schnellerer Ventilbetrieb größere Membranaktuatoren erfordern. In beiden Fällen ist jedoch der Austausch von größeren, teureren Ventilen für Hochleistungskraftfahrzeuganwendungen einfach nicht praktisch. Außerdem können größere Ventile mehr elektrische Leistung oder Luftdruck erfordern, als an einem gegebenen Fahrzeug leicht erhältlich ist.

[0052] Zusätzlich zu der Betrachtung der Geschwindigkeit, mit der die Bypassventile in einer Schnellabschaltunsituation wirken, muß auch stets berücksichtigt werden, eine Schädigung des Brennstoffzellenstapels zu vermeiden, da die Kohlenmonoxidkonzentration während der Abschaltung zu einem Anstieg neigt.

[0053] Auch können die relativ zerbrechlichen Membrane in dem Stapel erhebliche Druckunterschiede zwischen den Kathoden- und Anodengasen für längere Perioden, wie beispielsweise mehr als fünf Sekunden, nicht tolerieren. Es ist bevorzugt, einen erheblichen Druckunterschied über dem Stapel während der Betriebsperiode der Umgebungsventileinrichtung, wie beispielsweise 31 und 32, die typischerweise eins bis fünf Sekunden beträgt, zu vermeiden.

[0054] Die Fig. 3–Fig. 6 zeigen eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens und der bevorzugten Entlüftungsvorrichtung der vorliegenden Erfindung zur Verwendung mit einem System, wie beispielsweise demjenigen, das in Fig. 1 gezeigt ist. Es sei zu verstehen, daß die Fig. 3–Fig. 6 vereinfachte Darstellungen auf Grundlage des in Fig. 1 gezeigten Systemes sind. Fig. 7 ist eine Darstellung eines Flußdiagrammes des Entlüftungsverfahrens, das durch die Ventilstellungen in den Fig. 3–Fig. 6 dargestellt ist. Fig. 8 zeigt das Brennstoffzellensystem von Fig. 1, zu dem eine Entlüftungsventileinrichtung hinzugefügt wurde, um das gestufte Entlüftungsverfahren der vorliegenden Erfindung auszuführen. Fig. 6A zeigt eine alternative Ausführungsform des Systemes der Fig. 3–Fig. 6, die einen druckbeständigen Brennstoffzellenstapel annimmt. Die Erfindung läßt eine Schnellabschaltung des Brennstoffzellensystemes unter Verwendung von langsam wirkenden Standardkraftfahrzeugbypassventilen 31 und 32 zu, während bei der Abschaltung eine angemessene Kühlluft an den Brenner vorgesehen und die Brennstoffzelle 22 von einer Kohlenmonoxidschädigung und längeren Druckunterschieden geschützt wird.

[0055] In Fig. 3 ist ein Brennstoffzellensystem gemäß der Erfindung vor einer Schnellabschaltung gezeigt. Die Darstellung des Brennstoffzellensystemes von Fig. 3 ist eine vereinfachte Version derjenigen, die in Fig. 1 gezeigt ist, wobei Gasströme, der Ventilbetrieb und zusätzliche Entlüftungsventileinrichtungen zur Ausführung der Erfindung hervorgehoben sind. Die zusätzliche Entlüftungsventileinrichtung ist gezeigt als: Entlüftungsventil 80 in der Leitung oder der Weg 20, der H_2 von der Versorgung 2 durch Bypassventil 31 an den Anodeneinlaß 22a liefert, Entlüftungsventil 82 in der Leitung oder dem Weg, der H_2 von der Versorgung 2 durch Bypassventil 31 an den Brenner 34 liefert, eine brennbare Entlüftung 84, die entlüftetes H_2 von den Entlüftungsventilen 80 und 82 aufnimmt, ein Entlüftungsventil 86 in der Leitung oder dem Weg 24, der Luft von der Versorgung 30 durch das Bypassventil 32 an den Kathodeneinlaß 22b liefert und eine Oxidationsmittelentlüftung 88 zur Aufnahme von Luft, die von dem Entlüftungsventil 86 entlüftet wird. Es kann eine optionale Rückschlagventileinrichtung 90, 92 zwischen dem Anodenauslaß 22c und dem Kathodenauslaß 22d und dem Brenner vorgesehen sein, um einen Rückfluß in den

Strömungswegen zu verhindern.

[0056] Bei einer bevorzugten Form sind die Entlüftungsventile 80, 82 und 86 schnell wirkende Solenoidentlüftungen. Die brennbare Entlüftung 84 und die Oxidationsmittelentlüftung 88 können einfach an die Atmosphäre austragen und werden getrennt gehalten, um die Bildung einer brennbaren Mischung von H_2 und Luft in dem System während des Entlüftungsprozesses zu vermeiden.

[0057] Es sei angemerkt, daß, obwohl die Entlüftungsventile 80, 82 und 86 schnell wirkende, nahezu sofort öffnende Ventile sind, ihre einfache Einwegbeschaffenheit ermöglicht, daß diese kleiner als die komplizierteren Mehrwegbypassventile 31 und 32 sein können. Die neue Entlüftungsventileinrichtung bringt daher keine signifikanten Nachteile mit sich, was den Leistungsverbrauch oder die Größe an dem Brennstoffzellensystem oder einem zugeordneten Fahrzeugsystem betrifft.

[0058] Es sei auch angemerkt, daß, obwohl Entlüftungen 84 und 88 vorzugsweise einen einfachen Austrag an die Atmosphäre vorsehen, diese auch andere Formen annehmen können, wie beispielsweise Speichertanks, Adsorberbetten und andere bekannte Vorrichtungen zur Speicherung oder zur Handhabung von Gasströmungen.

[0059] Fig. 4 zeigt das Brennstoffzellensystem gemäß der Erfindung gerade nachdem die Steuerung 150 den Bedarf für eine Schnellabschaltung bestimmt und geeignete Steuersignale an das Brennstoffzellensystem gesandt hat. Die beiden Ventile 31 und 32 werden angewiesen, die Brennstoffzelle 22 "zu umgehen" und beginnen, sich über ihre vorbestimmte Zeitperiode zu schließen. Gerade davor oder gleichzeitig damit werden die Anodenentlüftungssolenoiden 80 und 82 angewiesen, sich zu öffnen, und dies wird auf eine Art und Weise durchgeführt, die im Vergleich zu den Schließzeiten der Bypassventile 31 und 32 als sofort bezeichnet werden kann. Die Offenstellung ist in Fig. 4 durch die offene Kreise gezeigt, die den Ort der Entlüftungsventile 80 und 82 darstellen.

[0060] In Fig. 5 sind die Bypassventile 31 und 32 teilweise geschlossen und die Anodenentlüftungen 80 und 82 haben Wasserstoff bereits vollständig von dem Anodeneinlaß 22a entlüftet. Die Kathodeneinlaßentlüftung 86 bleibt geschlossen. Luft strömt kontinuierlich zu dem Brenner 34 durch die Brennstoffzelle 22 über den Kathodeneinlaß 22b, den Kathodenauslaß 22d und den Weg 28. An diesem Punkt befindet sich die Anodenseite der Brennstoffzelle 22 bei nahezu barometrischem Druck, aber die Kathodenseite der Brennstoffzelle liegt bei dem relativ hohen Druck der Luftversorgung. Da dieser Zustand weniger als fünf Sekunden angehalten hat, ist der Druck-

unterschied nicht lang genug, um die Membrane in dem Brennstoffzellenstapel zu schädigen.

[0061] In **Fig. 6** sind die Bypassventile **31** und **32** vollständig geschlossen, d.h. sie haben H_2 und Luft von dem Brennstoffzellenstapel **22** vollständig umgelenkt und sind nun nur zu dem Brenner **34** durch Leitungen **20a** bzw. **24a** offen. Kurz bevor oder gleichzeitig mit dem Schließen des Kathodenbypassventiles **32** wird das Kathodeneinlaßentlüftungsventil **86** angewiesen, sich zu öffnen, und entlüftet den angesammelten Luftdruck auf der Kathodenseite des Brennstoffzellenstapels sofort an die Oxidationsmittelentlüftung **88**. Dies beseitigt den Druckunterschied über dem Brennstoffzellenstapel, wodurch die Membrane vor einem Bruch geschützt werden.

[0062] Das Verfahren der gerade unter Bezugnahme auf die **Fig. 3-Fig. 6** beschriebenen gestuften Entlüftung ist in dem Flußdiagramm in **Fig. 7** Schritt für Schritt dargestellt.

[0063] Während der Schnellabschaltung nimmt der Brenner **34** ausreichend Luftströmung auf, um zunächst eine Überhitzung zu verhindern, wenn er das restliche H_2 verbrennt und dann, um abzukühlen, sobald das gesamte restliche H_2 verbrannt ist. Allgemein muß das Entlüftungsventil **86** geschlossen bleiben, bis das Kathodenbypassventil **32** beinahe oder vollständig geschlossen ist, da es ansonsten die Kühlluft weg von dem Brenner **34** entziehen oder abziehen würde.

[0064] Die Öffnung der Kathodeneinlaßentlüftung **86** befreit den Stapel nicht nur von dem Druckunterschied, sondern sie entlüftet in dem Fall, wenn eine Membran in dem Stapel bricht, H_2 oder "durchgebrochenes" Methanol von dem Stapel weg von dem Brenner.

[0065] Abhängig von dem Brennerbetrieb während des normalen Laufmodus der Brennstoffzellenvorrichtung kann die Strömung an Kühlluft an den Brenner während der Abschaltung mit der vorangehenden Erfindung tatsächlich ansteigen. Beispielsweise kann das Luftströmungsverhältnis von Kathode/Brenner während des Laufmodus 100/0 oder 80/20 betragen.

[0066] Wenn das Kathodenbypassventil **32** beginnt, sich während einer Schnellabschaltung zu schließen, verschiebt sich dieses Verhältnis allmählich: 80/20; 50/50; 20/80; bis es schließlich 0/100 erreicht, wobei an diesem Punkt der Stapel von der Luftversorgung umgangen wird und der Brenner die gesamte Luft aufnimmt, die durch die Luftversorgung zur Restverbrennung und Kühlung erzeugt wird.

[0067] Die vorhergehende Erfindung zieht ihren Vorteil aus der Fähigkeit, daß die Membrane des Brennstoffzellenstapels eine kurze Periode eines re-

lativ hohen Druckunterschiedes an der Kathode tolerieren können, um während einer Schnellabschaltung ausreichend Kühlluft an den Brenner **34** sicherzustellen. Jedoch kann es, da die Brennstoffzellenentwicklung fortschreitet und da Systeme, die druckbeständiger sind oder bei niedrigeren Drücken arbeiten können, eingeführt werden, möglich werden, die Erfindung ohne Kathodenbypassventil **32** und Bypassweg **24a** zu verwenden. In **Fig. 6A** ist ein Brennstoffzellensystem veranschaulicht, das ähnlich zu demjenigen ist, das in den **Fig. 3-Fig. 6** gezeigt ist und das einen Brennstoffzellenstapel annimmt, der die Kathodenluftströmung ohne Anodengasströmung handhaben kann. Das System von **Fig. 6A** nimmt auch eine Membran an, die einen längeren Druckunterschied aushalten kann und gegenüber einer Membranaustrocknung beständig ist, die mit einer kontinuierlichen Luftströmung auftritt, wenn keine elektrische Anforderung an den Stapel besteht. Unter Annahme einer derartigen Brennstoffzelle ist das gestufte Entlüftungsverfahren der Erfindung für die Brennstoffzellenvorrichtung immer noch wichtig, um (1) ausreichend Kühlluft an den Brenner **34** beizubehalten, und (2) die Kathodenseite der Brennstoffzelle zu entlüften, wenn eine Stapelmembranschädigung auftritt, wodurch Wasserstoff entlüftet wird, der an die Kathodenseite leckt, und verhindert wird, daß Luft an die Anodenseite lecken kann. Bei einer derartigen Anordnung bleibt das (H_2)-Kathodenentlüftungsventil **86** solange geschlossen, bis der gesamte Brennstoff entlüftet oder von dem System verbrannt ist, und dann wird die Kathodenseite des Stapels an Entlüftung **88** entlüftet. Nach der Entlüftung wird das Kathodenentlüftungsventil **86** für eine Langzeitabkühlung des Brenners und des Brennstoffprozessors geschlossen.

[0068] Es wird aus den vorhergehenden Beispielen des Verfahrens und der Vorrichtung der vorliegenden Erfindung verständlich, daß ein bestimmtes Verfahren und eine bestimmte Ventilanordnung für ein exemplarisches Brennstoffzellensystem veranschaulicht ist. Die spezifische Ventilanordnung, der Ort der Ventile, die verwendeten Ventiltypen und Entlüftungen, die relativen Geschwindigkeiten der Ventile und ihre Schließfunktion relativ zueinander können abhängig von der Brennstoffzellenvorrichtung, auf die die Erfindung angewendet wird, variieren. Derartige Variationen und Modifikationen können nun, nachdem unsere Erfindung in der obigen Ausführungsform offenbart ist, ohne übermäßige Untersuchungen durchgeführt werden. Die vorhergehende Beschreibung ist nicht dazu bestimmt, die Erfindung jenseits des Schutzzumfanges der folgenden Ansprüche zu begrenzen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Schnellabschaltung eines Brennstoffzellensystems, das zum Betrieb eines

Fahrzeugantriebssystems dient und einen Brennstoffzellenstapel (22) mit Anoden- und Kathodeneinlässen (22a, 22b), eine H₂-Versorgung (2) und eine Luftversorgung (30) umfaßt, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt, daß:

ein Anodenbypassventil (31), das selektiv eine Verbindung zwischen der H₂-Versorgung (2) und dem Anodeneinlaß (22a) zuläßt, und ein Kathodenbypassventil (32) vorgesehen werden das, selektiv eine Verbindung zwischen der Luftversorgung (30) und dem Kathodeneinlaß (22b) zuläßt;

der Anodeneinlaß (22a) sofort entlüftet wird; die Anoden- und Kathodenbypassventile (31, 32) aktiviert werden, um H₂- und Luftströme von den Anoden- bzw. Kathodeneinlässen (22a, 22b) über eine vorbestimmte Zeitperiode entsprechend einer Zeitperiode umzulenken, während der der Brennstoffzellenstapel (22) einen Druckunterschied aushalten kann, und

der Kathodeneinlaß (22b) kurz vor oder gleichzeitig mit dem Schließen des Kathodenbypassventils (32) entlüftet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Anodenbypassventil (31) einen selektiv schließbaren ersten Strömungsweg zu dem Anodeneinlaß (22a) und einen zweiten Strömungsweg zu einem Brenner (34) definiert, und der Schritt zur Entlüftung des Anodeneinlasses (22a) den Schritt umfaßt, daß der erste Strömungsweg entlüftet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kathodenbypassventil (32) einen selektiv schließbaren ersten Luftströmungsweg zu dem Kathodeneinlaß (22b) und einen zweiten Luftströmungsweg zu einem Brenner (34) definiert, und der Schritt zur Entlüftung des Kathodeneinlasses (22b) den Schritt umfaßt, daß der erste Luftströmungsweg entlüftet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die vorbestimmte Zeitperiode eins bis fünf Sekunden beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, ferner mit dem Schritt, daß eine Strömung von einem Brenner (34) zu einem Anodenauslaß (22c) während der Schnellabschaltung verhindert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, ferner mit dem Schritt, daß eine Strömung von einem Brenner (34) zu einem Kathodenauslaß (22d) während der Schnellabschaltung verhindert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Schritt zum sofortigen Entlüften des Anodeneinlasses (22a) ferner den Schritt umfaßt, daß der zweite Strömungsweg gleichzeitig mit dem ersten Strömungsweg entlüftet wird.

8. Verfahren zur Schnellabschaltung eines

Brennstoffzellensystemes mit einem Brennstoffzellenstapel (22), der Anoden- und Kathodeneinlässe (22a, 22b) und -auslässe (22c, 22d), einen Brenner (34), eine H₂-Versorgung (2) in Gasströmungsverbindung mit dem Anodeneinlaß (22a) und dem Brenner (34) und eine Luftversorgung (30) in Gasströmungsverbindung mit dem Kathodeneinlaß (22b) und dem Brenner (34) umfaßt, wobei sich der Brenner (34) für Kühlluftströmung auf die Luftversorgung verläßt, das die folgenden Schritte umfaßt:

daß die Gasströmung von der H₂-Versorgung (2) an den Anodeneinlaß (22a) über eine vorbestimmte Zeitperiode umgangen wird, innerhalb welcher der Brennstoffzellenstapel (22) einem erheblichen Druckunterschied widerstehen kann; der Anodeneinlaß (22a) vor oder am Beginn der vorbestimmten Zeitperiode sofort entlüftet wird; und der Kathodeneinlaß (22b) nach der vorbestimmten Zeitperiode entlüftet wird und dann die Kathodeneinlaßentlüftung für eine Brennerabkühlungsperiode geschlossen wird, die länger als die vorbestimmte Zeitperiode ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Luftversorgung zu dem Brenner (34) durch den Kathodenauslaß (22d) erfolgt.

10. Entlüftungssystem zur Schnellabschaltung eines Brennstoffzellensystemes mit einem Brennstoffzellenstapel (22), der Anoden- und Kathodeneinlässe (22a, 22b) und -auslässe (22c, 22d), einen Brenner (34), eine H₂-Versorgung (2) in Gasströmungsverbindung mit dem Anodeneinlaß (22a) und dem Brenner (34) und eine Luftversorgung (30) in Gasströmungsverbindung mit dem Kathodeneinlaß (22b) und dem Brenner (34) umfaßt, wobei sich der Brenner (34) für Kühlluftströmung auf die Luftversorgung verläßt, mit:

einem Anodenbypassventil (31), das selektiv eine Gasströmungsverbindung zwischen der H₂-Versorgung (2) und dem Anodeneinlaß (22a) und dem Brenner (34) vorsieht, wobei das Anodenbypassventil (31) den Anodeneinlaß (22a) über eine vorbestimmte Zeitperiode umgeht; einer Anodenentlüftung (80); einer H₂-Versorgungsentlüftung (82); einer Kathodeneinlassentlüftung (86); und einer Steuerung (150) zur Aktivierung der Anodenentlüftung (80)

und der H₂-Versorgungsentlüftung (82) und des Anodenbypassventils (31) in Ansprechen auf eine Schnellabschaltung des Brennstoffzellensystemes und zur Aktivierung der Kathodeneinlassentlüftung (86) bei dem Ende der vorbestimmten Zeitperiode..

11. System nach Anspruch 10, ferner mit einem Kathodenbypassventil (32), das selektiv eine Gasströmungsverbindung zwischen der Luftversorgung (30) und dem Kathodeneinlaß (22b) und dem Brenner (34) vorsieht und wobei ferner die Steuerung

(150) das Kathodenbypassventil (32) in Ansprechen
auf die Schnellabschaltanweisung aktiviert.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

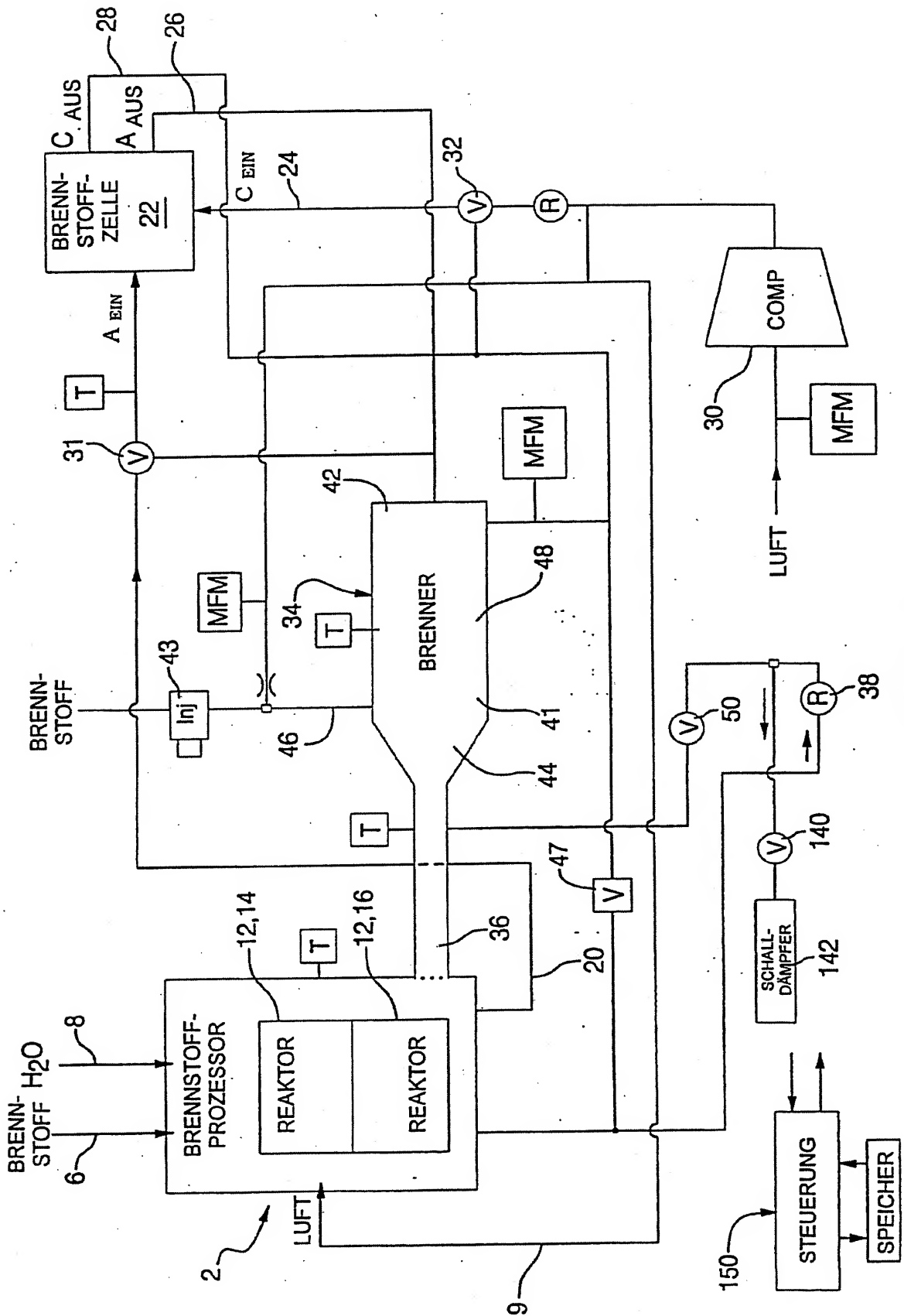


FIG. 1

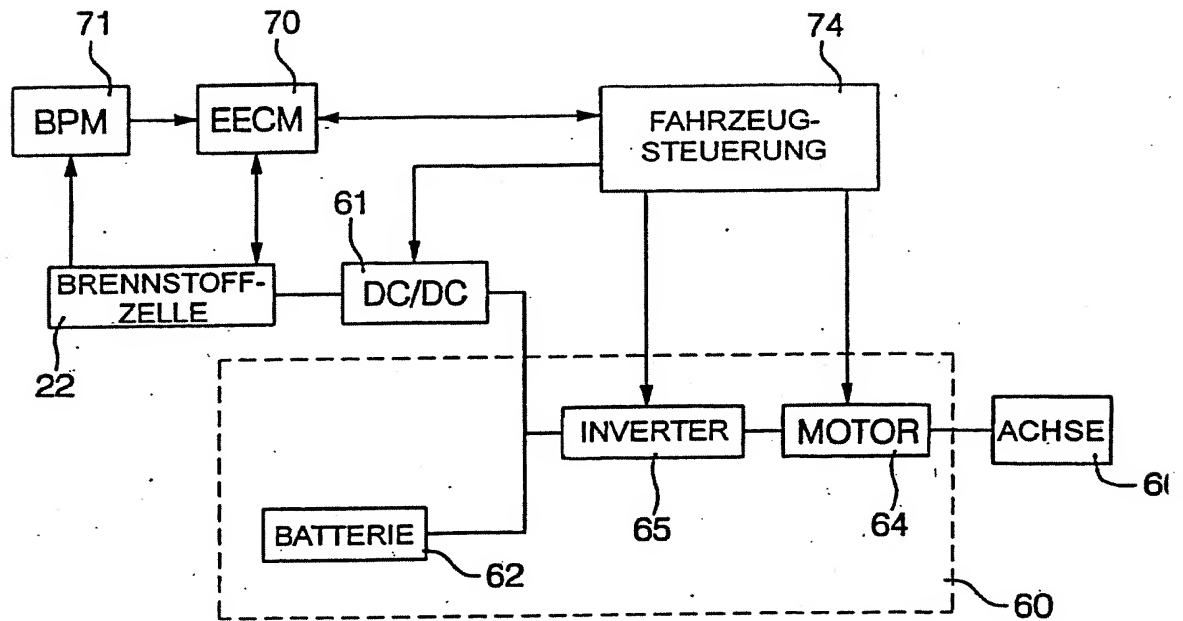


FIG. 2

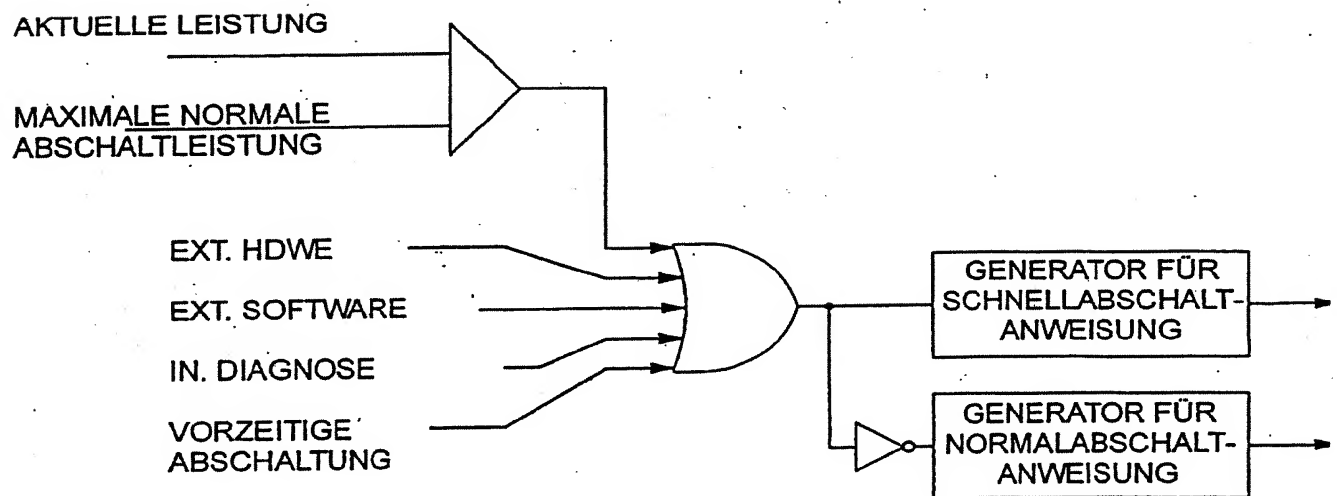


FIG. 2A

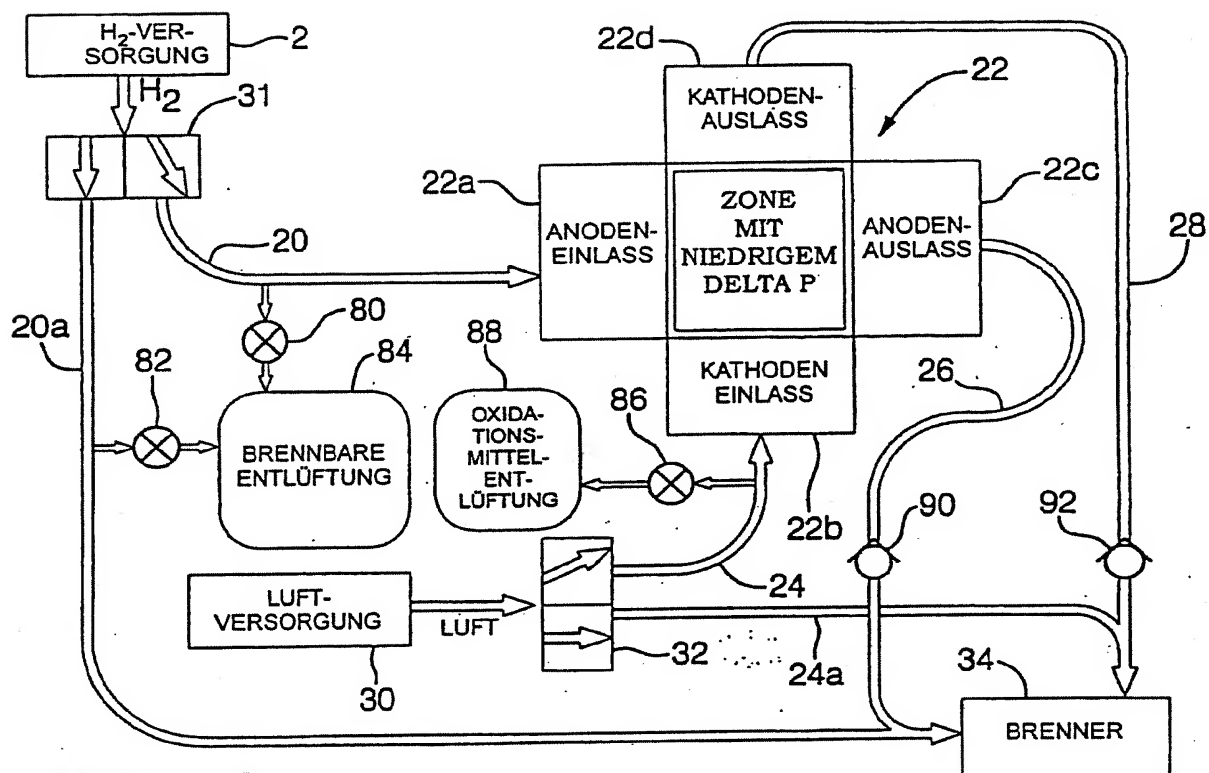


FIG. 3

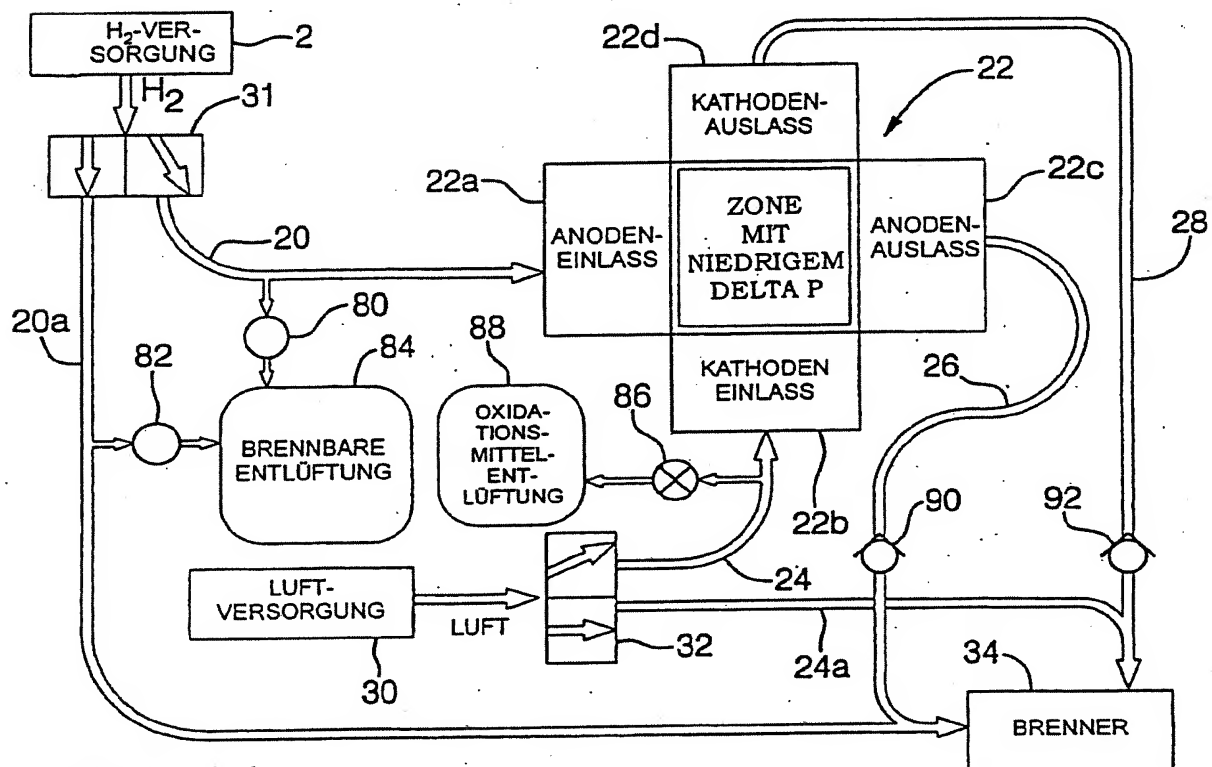


FIG. 4

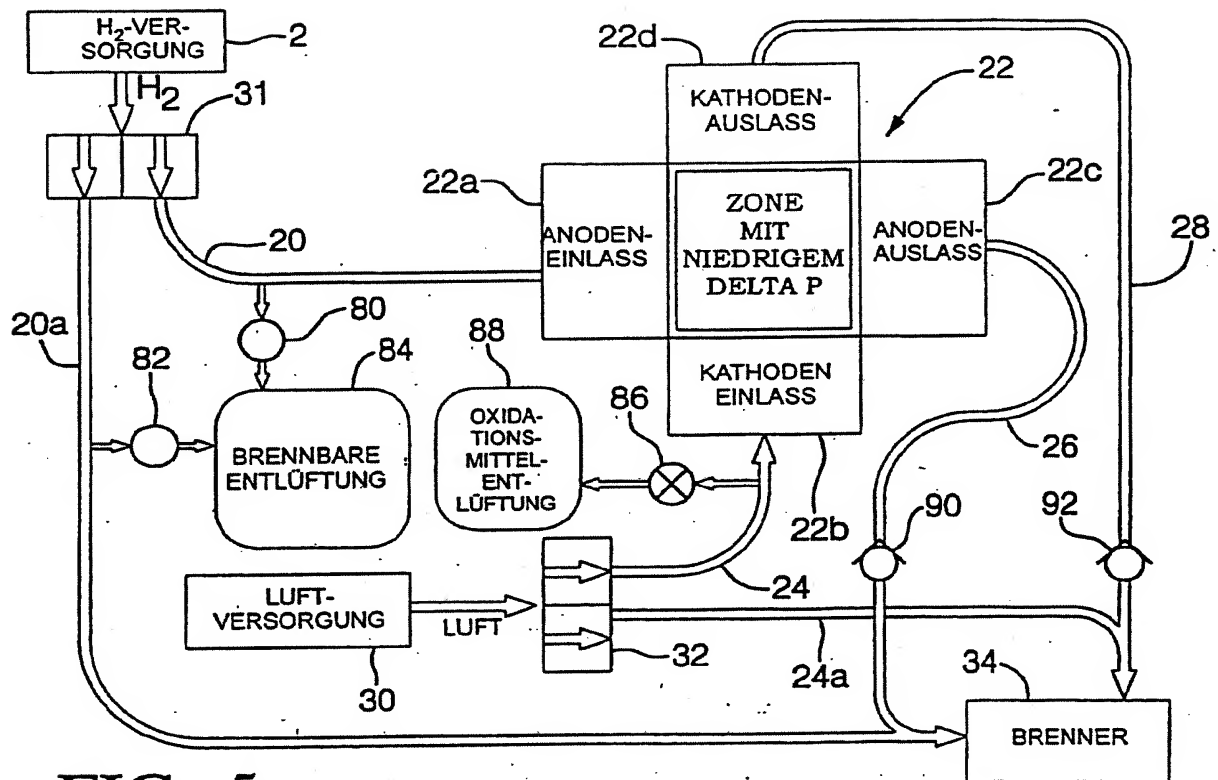


FIG. 5

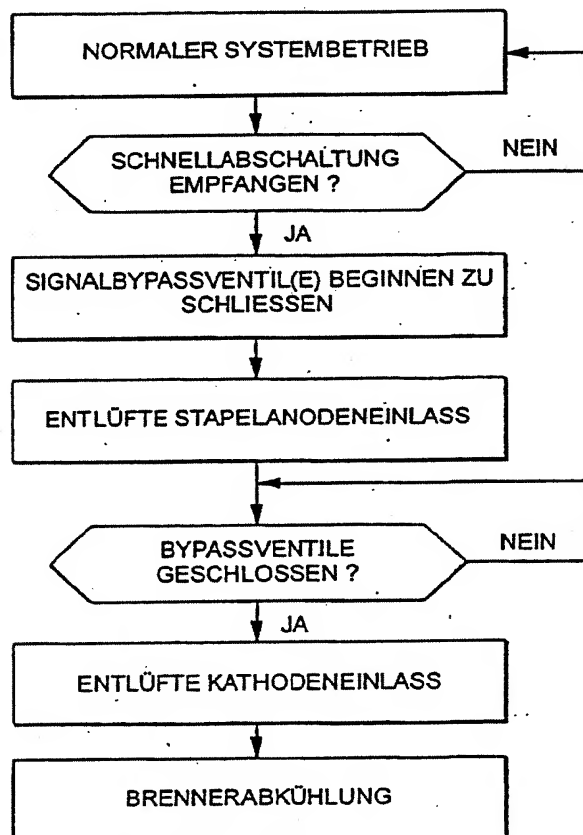


FIG. 7

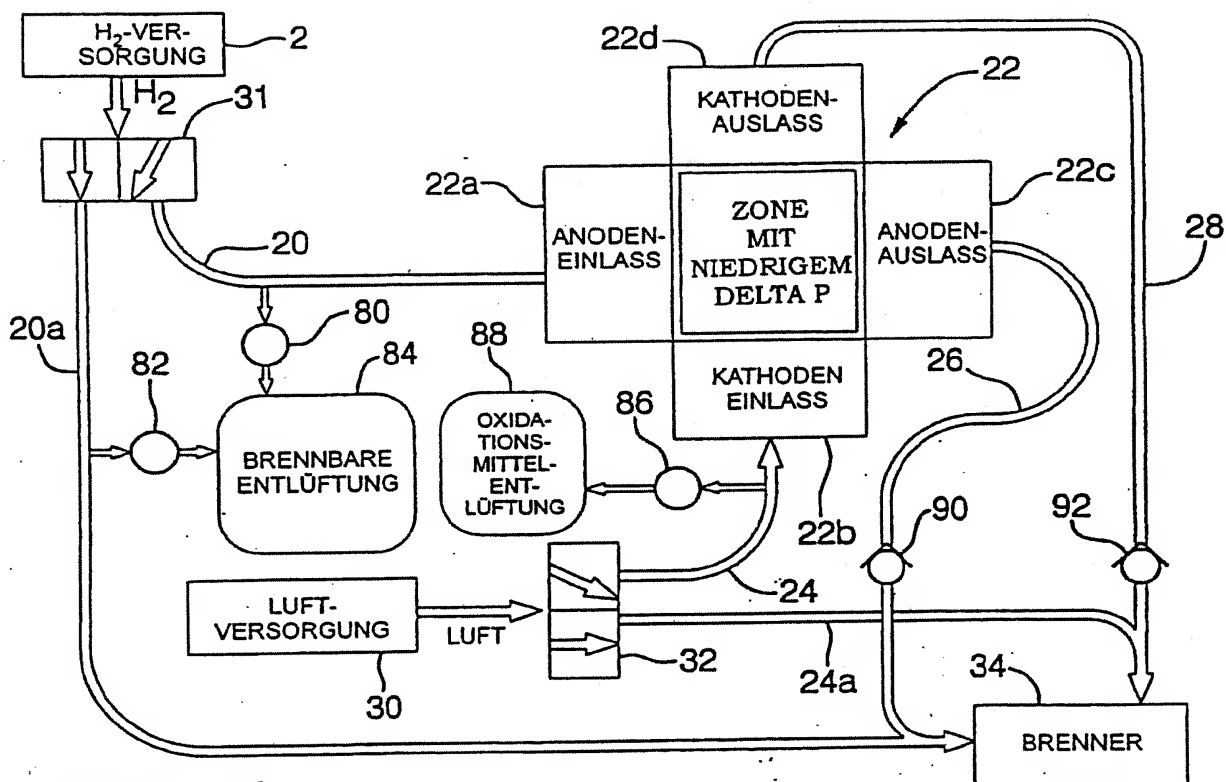


FIG. 6

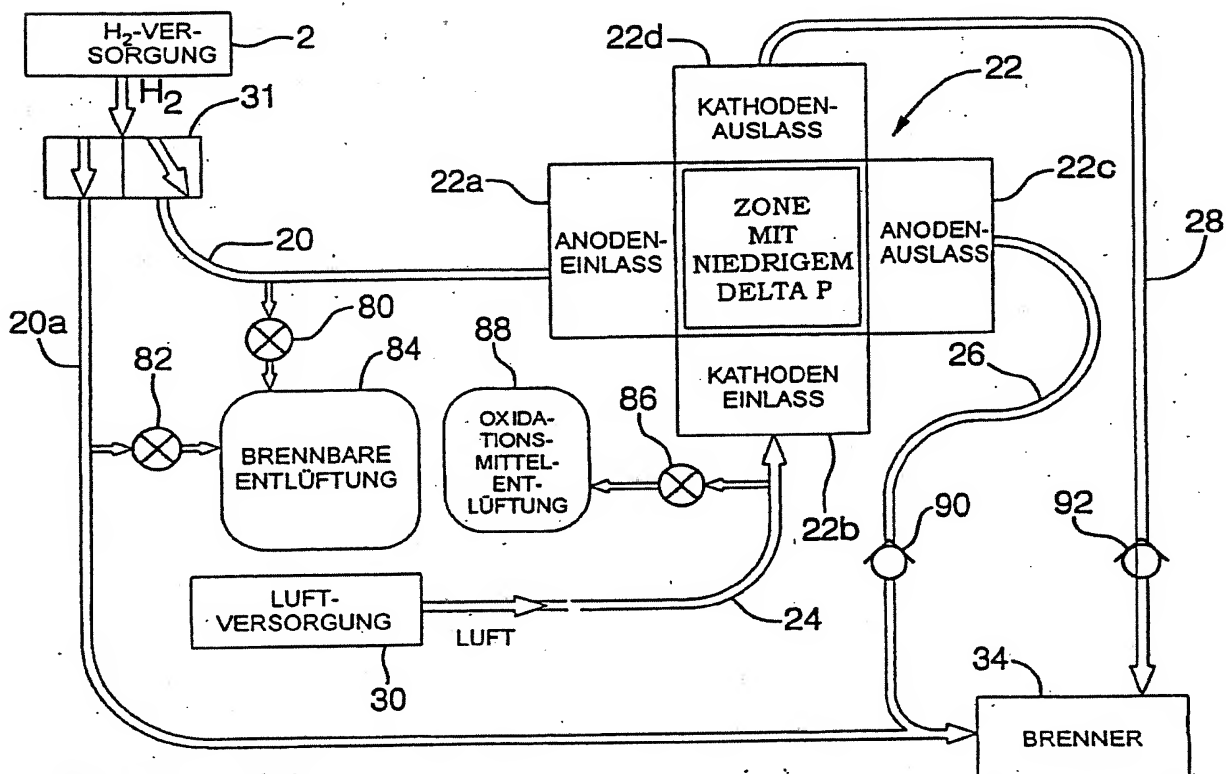


FIG. 6A

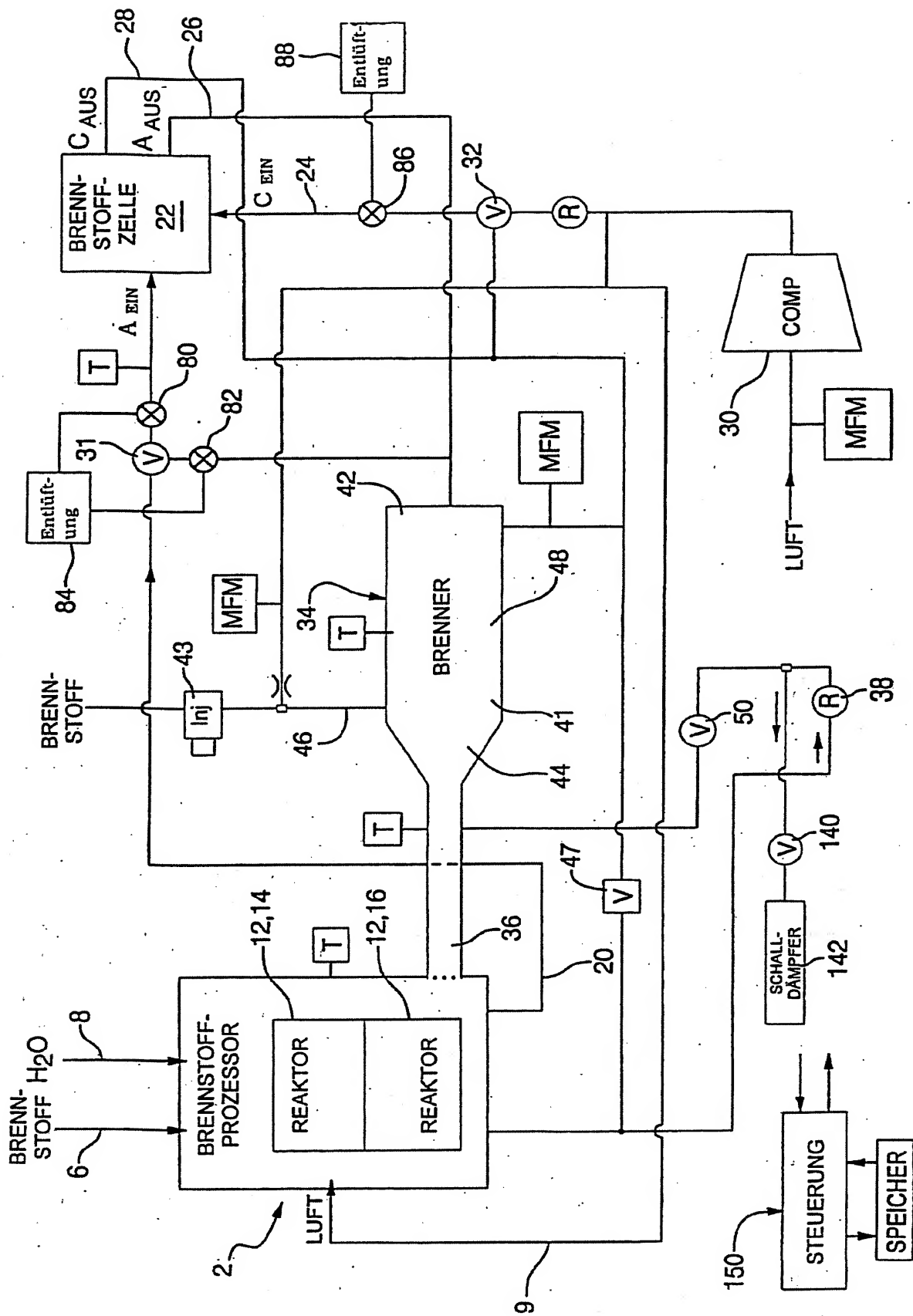


FIG. 8